

**DELPHION****Select GR****St****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches**

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

## The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work](#)View: [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) ☒ Go to: [Derwent](#)☒ Email

? Title: **DE3818884A1: Palatinose-Kondensationsprodukt, Verfahren zu des Herstellung und dessen Verwendung zur Proliferation von Bifidobal**

? Derwent Title: Palatinose condensn. prod. hydrolysable to palatinose - useful in foods and medicaments and for encouraging proliferation of intestinal Bifidobacterium  
[Derwent Record]

? Country: DE Germany

? Kind: A1 Document Laid open (First Publication) <sup>i</sup> (See also: [DE3818884C2](#))

? Inventor: Nakajima, Yoshikazu, Yamato, Kanagawa, JP;  
Nishio, Kohji, Kashiwa, Chiba, JP;  
Mizutani, Takeo, Yokohama, Kanagawa, JP;  
Ogasa, Kazuo, Kamakura, Kanagawa, JP;  
Kashimura, Jun, Tokio/Tokyo, JP;



? Assignee: Mitsui Sugar Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

? Published / Filed: 1989-01-05 / 1988-06-03

? Application DE1988003818884

Number:

? IPC Code: [C07H 3/06](#); [C08B 37/00](#);

? Priority Number: 1987-06-04 JP1987000139021  
1988-04-21 JP1988000096870

? Attorney, Agent or Firm: Eitle, W., Dipl.-Ing., Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Lehn, W., Dipl.-Ing., Fuechsle, K., Dipl.-Ing., Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Goerg, K., Dipl.-Ing., Kohlmann, K., Dipl.-Ing., Kolb, H., Dipl.-Ch ; , Muenchen 8000

? INPADOC [Show legal status actions](#) Get Now: [Family Legal Status Report](#)

Legal Status:

? Family: [Show 12 known family members](#)

? First Claim: 1. Palatinose-Kondensationsprodukt, **dadurch gekennzeichnet**,  
[Show all claims](#) daß es 2 bis 6 Palatinose-Einheiten enthält.

? Description [Expand description](#)

±

Die Erfindung betrifft ein Palatinose-Kondensationsprodukt, das man durch Kondensation des Disaccharids Palatinose erhält, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kondensationsproduktes und die Verwendung desselben.

± Beispiel 1

± Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

± Beispiel 2

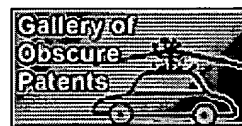
± Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

± Beispiel 3

BEST AVAILABLE COPY

- + Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt
- + Beispiel 4
- + Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt
- + Beispiel 5
- + Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt
- + Beispiel 6
- + Herstellung von Palatinose-Hartgelee
- + Herstellung
- + Beispiel 7
- + Herstellung von Palatinose-Eiscreme
- + Herstellung
- + Beispiel 8
- + Herstellung von Palatinose-Kaugummi
- + Herstellung
- + Beispiel 9
- + Bifidobakterium-Proliferationstest mit Hilfe des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes
- + Beispiel 10
- + Bifidobakterium-Proliferationstest unter Verwendung von Palatinose-Kondensationsprodukt
- + Beispiel 11
- + In vitro-Versuch
- + Beispiel 12
- + Herstellung von Hartbonbons
- + Beispiel 13
- + Herstellung von Hartgelee
- + Beispiel 14
- + Herstellung eines Erfrischungsgetränkes

Foreign: None  
 References:  
 Other Abstract: None  
 Info:



Nominate this for the Gall



Copyright © 1997-2005 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3818884 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C07H 3/06**  
C 08 B 37/00  
// A23L 1/03

②1 Aktenzeichen: P 38 18 884.8  
②2 Anmeldetag: 3. 6. 88  
④3 Offenlegungstag: 5. 1. 89

*Behördeneigentum*

DE 3818884 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
04.06.87 JP P 139021/87 21.04.88 JP P 96870/88

⑦1 Anmelder:  
Mitsui Sugar Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.  
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von  
Fischern, B., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Nette, A.,  
Rechtsanw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Nakajima, Yoshikazu, Yamato, Kanagawa, JP;  
Nishio, Kohji, Kashiwa, Chiba, JP; Mizutani, Takeo,  
Yokohama, Kanagawa, JP; Ogasa, Kazuo,  
Kamakura, Kanagawa, JP; Kashimura, Jun,  
Tokio/Tokyo, JP

⑤4 Palatinose-Kondensationsprodukt, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Proliferation von Bifidobakterium

Die Erfindung betrifft ein neues Palatinose-Kondensationsprodukt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 2 bis 6 Palatinose-Einheiten enthält, sowie dessen Herstellung und die Verwendung des Produktes bei der Zubereitung von Lebensmitteln und zur Proliferation von Bifidobakterium.

DE 3818884 A1

## Patentansprüche

1. Palatinose-Kondensationsprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 6 Palatinose-Einheiten enthält.
2. Palatinose-Kondensationsprodukt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt 2 bis 4 Palatinose-Einheiten enthält.
3. Verfahren zur Herstellung des Palatinose-Kondensationsproduktes gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Palatinose-Lösung mit einem pH-Wert von etwa 3,2 bis 5,8 bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von etwa 105 bis 170°C wärmeconzentriert.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Palatinose-Lösung bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von etwa 105 bis 160°C und bei Drücken von etwa 100 mmHg oder darunter wärmeconzentriert.
5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Palatinose-Lösung bei Atmosphärendruck bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von etwa 140 bis etwa 165°C wärmeconzentriert.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert der wäßrigen Palatinose-Lösung mit ein oder mehreren, weniger flüchtigen, organischen Säuren einstellt.
7. Produktgemisch, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 3, enthaltend das Palatinose-Kondensationsprodukt.
8. Verfahren zur Herstellung eines Nahrungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man das Produktgemisch gemäß Anspruch 7 oder das Palatinose-Kondensationsprodukt gemäß Anspruch 1 in das Nahrungsmittel einbringt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Nahrungsmittel Palatinose enthält.
10. Verfahren für die Verwendung bei der Proliferation von Bifidobakterium, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Palatinose-Kondensationsprodukt gemäß Anspruch 1 in einer wirksamen Menge enthält.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 0,5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung des Palatinose-Kondensationsproduktes, enthält.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Palatinose-Kondensationsprodukt, das man durch Kondensation des Disaccharids Palatinose erhält, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kondensationsproduktes und die Verwendung desselben.

Palatinose, die man auch als Isomaltulose bezeichnet, ist ein Disaccharid, in welchem Glucose und Fructose alpha-1,6-verknüpft sind, d. h. 6-o-alpha-D-Glucopyranosyl-fructofuranose. Palatinose als solche ist seit vielen Jahren bekannt und ist ein Glycid, das im Naturhonig vorliegt, und man erhält es industriell, indem man Glucosyltransferase auf Saccharose einwirken läßt (DE-PS 31 33 128, GB-PS 20 82 591 und US-PS 43 86 158).

Palatinose hat eine gute Süßungsqualität und eine gute Verarbeitbarkeit in Nahrungsmitteln, ähnlich der von Saccharose, und deshalb kann man Palatinose gut in Lebensmitteln verwenden. Da Palatinose nicht-kariogen ist und eine antikariogene Wirkung hat, d. h. die Kariogenizität der Saccharose verhindert, besteht ein zunehmendes Bedürfnis nach Palatinose (DE-PS 31 42 093, GB-PS 20 86 203 und US-PS 45 56 429).

Bekannt ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Fructose-Kondensationsproduktes, bei dem man eine Lösung des Monosaccharids Fructose im sauren pH-Bereich konzentriert und dann erhitzt (JP-OS 86/2 71 295). Dieses Fructose-Kondensationsprodukt ist ein Süßstoff. Man kann auch das Fructose-Kondensationsprodukt zur Proliferation von Bifidobakterium verwenden (JP-OS 87/2 94 081).

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben nun ein Palatinose-Kondensationsprodukt aus dem Disaccharid Palatinose unter Kondensation hergestellt und haben festgestellt, daß dieses Kondensationsprodukt sehr gute Eigenschaften für die Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie hat.

Es wurde nun gefunden, daß man beim Wärmekonzentrieren einer wäßrigen Palatinose-Lösung mit einem pH-Wert von 3,2 bis 5,8 und vorzugsweise 3,5 bis 4,4, bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von etwa 105 bis 170°C Palatinose kondensieren kann zu einem Kondensationsprodukt, das aus 2 bis 6 und hauptsächlich 2 bis 4 Palatinose-Einheiten besteht.

Das so hergestellte Palatinose-Kondensationsprodukt ist eine neue Verbindung und kann anstelle des üblichen dicken Malzsirups in Nahrungsmitteln verwendet werden, um deren Viskosität zu erhöhen, um das Gefrieren zu verhindern, um die Flüssigkeitszurückhaltung in dem Nahrungsmittel zu verbessern und um den Biß zu verbessern und die Proliferation von fäulnisverursachenden Bakterien zu verhindern. Das Reaktionsgemisch der Palatinose-Kondensation, das eine wesentliche Menge des Palatinose-Kondensationsproduktes enthält, ist auch geeignet, um den üblichen, dicken Malzsirup zu ersetzen.

Darüber hinaus ist das Palatinose-Kondensationsprodukt zur Proliferation von intestinalem Bifidobakterium sehr geeignet.

Fig. 1 und 2 sind HPLC-Bilder von Palatinose-Kondensationsreaktionsgemischen mit verschiedenen Säulen;

Fig. 3 ist eine HPLC eines hydrolysierten Reaktionsgemisches;

Fig. 4 und 5 sind grafische Darstellungen über die Umwandlung von Palatinose und die Ausbeuten an Kondensationsprodukt mit unterschiedlichen Mengen an Zitronensäure und bei verschiedenen Temperaturen;

Fig. 6 ist eine grafische Darstellung und zeigt Zusammensetzungen von Reaktionsgemischen bei verschiedenen Temperaturen.

Zunächst wird das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes sowie das dabei entstandene Kondensationsprodukt näher erläutert.

Die Kondensationsreaktion wird in erheblichem Maße durch den pH-Wert, die Temperatur und die Konzentration der wäßrigen Palatinose-Lösung beeinflusst. Die Umsetzung wird durch hohe Temperaturen, niedrige

pH-Werte und höhere Konzentrationen erleichtert. Liegen diese Faktoren vor, dann wird die Umsetzung erheblich erleichtert und die Bildung des Palatinose-Kondensationsproduktes erhöht, und erhöht wird auch die Menge eines Abbauproduktes und eines Monosaccharids, welches sich bei der Zersetzung von Palatinose bildet, sowie die Bildung eines Trisaccharid entsprechenden Produktes, welches ein Kondensationsprodukt des Monosaccharids mit Palatinose zu sein scheint.

Das Palatinose-Kondensationsprodukt ist farblos und hat eine erheblich niedrigere Süßigkeit, während das bei der Zersetzung der Palatinose gebildete Abbauprodukt bitter schmeckt. Wenn man daher ein Reaktionsgemisch der Palatinose-Kondensationsreaktion als solches, d. h. ohne Isolierung des Kondensationsproduktes, in Nahrungsmitteln verwendet, dann werden die Kondensationsreaktionsbedingungen vorzugsweise so eingestellt, daß die Bildung des Abbauproduktes unterhalb einer bestimmten Menge, vorzugsweise 0,45 Gew.-% oder weniger liegt, oder daß man das Abbauprodukt aus der Kondensationsreaktionsmischung mittels eines Ionenaustauschharzes entfernt. Die Bitterkeit kann man auch durch Zugabe von alkalischen Substanzen zum Reaktionsgemisch unter Neutralisation oder Alkalischstellen eliminieren. Dabei findet jedoch eine Verfärbung statt.

Es wurde festgestellt, daß man die Wärmekonzentration vorzugsweise unter verminderten Druckbedingungen durchführt und zwar vorzugsweise bei etwa 110 mmHg (absolut, wobei auch nachfolgende Druckangaben immer absolut sind), oder darunter und zwar für eine verhältnismäßig kurze Zeit, um die Bildung des Abbauproduktes zu verhindern. Die Erwärmungszeit hängt von der verwendeten Vorrichtung ab und liegt im allgemeinen bei 1 bis 60 Minuten. Vorzugsweise wird die Konzentration fortgeführt bis der Wassergehalt 1 bis 5 Gew.-% beträgt. Die Flüssigkeitstemperatur am Ende der unter vermindertem Druck durchgeführten Konzentration soll bei etwa 105 bis 170°C und vorzugsweise 105 bis 160°C, insbesondere 130 bis 160°C, liegen. Man kann beispielsweise eine Konzentrationsvorrichtung, bei der ein dünner Film gebildet wird, oder einen Evaporator vom kontinuierlichen Konzentrationstyp für die Konzentration unter vermindertem Druck einsetzen, wobei die Kontaktzeit der zugeführten Menge mit der erhitzten Oberfläche nur kurz ist.

Die Wärmekonzentration kann auch bei Normaldruck durchgeführt werden. Im allgemeinen ist es erforderlich, die Flüssigkeitstemperatur auf eine Temperatur von 140 bis 165°C zu erhöhen, um den für die Kondensationsreaktion geeigneten Wassergehalt zu erzielen. Auch die Erhitzungszeit ist verhältnismäßig lang. Deshalb bildet sich das Palatinose-Abbauprodukt in einer größeren Menge. Eine Verfahrensweise, bei der man die Temperatur mittels eines plattenartigen Wärmeaustauschers erhöht und dann die Flüssigkeit entspannt, ist deshalb vorteilhaft, weil die Zeit, bei welcher die Flüssigkeit auf einer hohen Temperatur gehalten werden muß, kurz ist, aber der Grad der Konzentrierung ist dabei nicht ausreichend und der Wassergehalt in der Flüssigkeit ist verhältnismäßig groß, so daß dabei die Kondensationsreaktion nicht ausreichend abläuft.

Man kann auch in Erwägung ziehen, einen Extruder zu verwenden, bei welchem eine Druckschmelzmethode angewendet wird, aber dies ist hinsichtlich der Bildung des Abbauproduktes nachteilig. Alle diese Methoden können jedoch die Kondensationsreaktion der Palatinose ausbilden.

Eine Palatinose-Lösung in Wasser zeigt einen pH-Wert von rund 5,8. Die Kondensationsreaktion der Palatinose wird durch saure Katalysatoren erleichtert. Deshalb gibt man vorzugsweise eine Säure zu der Ausgangspalatinose-Lösung in Wasser, um den pH-Wert auf etwa 3,2 bis 5,8 und vorzugsweise 3,5 bis 4,4 einzustellen. Die verwendete Säure ist nicht besonders beschränkt und man kann solche Säuren verwenden, wie sie im allgemeinen in Nahrungsmitteln zulässig sind, z. B. wenig flüchtige, organische Säuren, wie Zitronensäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure. Zitronensäure wird besonders bevorzugt, weil deren katalytische Aktivität verhältnismäßig hoch ist und die Menge des gebildeten Abbauproduktes dabei verhältnismäßig niedrig ist. Flüchtigere, organische Säuren, wie Essigsäure, verdampfen während der Kondensationsreaktion an die Luft und müssen deshalb ersetzt werden, was aber bei der technischen Durchführung wenig vorteilhaft ist. Anorganische Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, zeigen eine etwas verschlechterte Reproduzierbarkeit der Reaktion im Vergleich zu organischen Säuren und deshalb erhält man eine instabile Produktqualität. Deswegen werden anorganische Säuren nicht unbedingt bevorzugt. Man kann zwei oder mehr Säuren zusammen verwenden.

Die Konzentration der Palatinose in der wäßrigen Ausgangslösung ist nicht besonders beschränkt und kann in einem Bereich liegen, bei dem Palatinose im wesentlichen vollständig während des Erhitzens gelöst vorliegt. Zu niedrige Konzentrationen erfordern eine längere Zeit für die Konzentrationsoperation und sind deshalb unvorteilhaft. Im allgemeinen werden Konzentrationen von etwa 70 bis 80 Gew.-% bevorzugt.

Nachdem die Kondensationsreaktion, wie vorher angegeben, durchgeführt wurde, erhält man ein Reaktionsgemisch mit einem Feststoffgehalt von 95 bis 99 Gew.-%. Das Reaktionsgemisch enthält Tetra- bis Dodecasaccharid und zwar hauptsächlich Tetra- bis Octasaccharid, was sich durch die Kondensation von 2 bis 6 und hauptsächlich 2 bis 4 Palatinose-Einheiten ergibt, in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-%. Ein Monosaccharid, das sich durch die Zersetzung des Disaccharids Palatinose ergibt und ein einem Trisaccharid entsprechendes Produkt, von dem man annimmt, daß es das Kondensationsprodukt von Palatinose mit dem vorerwähnten Monosaccharid oder mit dessen Derivaten ist, in dem der Ring geöffnet (nachfolgend einfach als Trisaccharid bezeichnet) und das Abbauprodukt werden im allgemeinen in einer Menge von 20 Gew.-% oder weniger gebildet. Selbstverständlich bleibt auch nicht-umgesetzte Palatinose zurück.

Die Analyse der Zusammensetzung in dem erhaltenen Reaktionsgemisch wird nachfolgend erläutert. Zur Erläuterung wurde das Gemisch aus der Wärmekonzentrationsreaktion in dem nachfolgenden Beispiel 1 verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde einer HPLC unter folgenden Bedingungen unterworfen:

Säule:  
bewegliche Phase:  
Fluß der beweglichen Phase:  
Detektor:

Shodex Ionpak KS-802  
Wasser  
1 ml/min  
Differenzialrefraktometer

Empfindlichkeit des Differenzialrefraktometers: 16 ×  
 Chart-Geschwindigkeit: 0,5 cm/min  
 Temperatur: 80°C  
 Konzentration der Probe: 5 Gew./Vol.-%  
 5 eingespritzte Menge: 25 µl

Fig. 1 zeigt das erhaltene Chromatogramm. Nachfolgend werden die der Retentionszeit entsprechenden jeweiligen Peaks und deren Menge angegeben.

Tabelle 1

Peak Nr.	Retentionszeit	Spezies	Menge %
15	1	Palatinose-Kondensationsprodukt: Octasaccharid	5,0
	2	Palatinose-Kondensationsprodukt: Hexasaccharid	11,5
	3	Palatinose-Kondensationsprodukt: Tri- und Tetrasaccharid	30,6
	4	Palatinose	52,2
	5	Glucose	0,2
20	6	Fructose	0,2
	7	Abbauprodukt	0,3

In Fig. 1 ist die Fraktionierung zwischen dem Trisaccharid und dem Tetrasaccharid nicht ausreichend (Peak Nr. 3). Die gleiche Probe wurde einer HPLC unter den nachfolgenden Bedingungen unterworfen, die für diese Fraktionierung ausreichte, aber nicht ausreichend war zur Fraktionierung der Monosaccharide.

Säule: ERC-NH-1171 (Elmor Optics Co.)  
 bewegliche Phase: Acetonitril/Wasser = 63/37  
 30 Fluß der beweglichen Phase: 1 ml/min  
 Detektor: Differenzialrefraktometer  
 Empfindlichkeit des Differenzialrefraktometers: 16 ×  
 Chart-Geschwindigkeit: 0,5 cm/min  
 Temperatur: 25°C  
 35 Konzentration der Probe: 5 Gew./Vol.-%  
 eingespritzte Menge: 25 µl

Fig. 2 zeigt das erhaltene Chromatogramm. Nachfolgend erfolgt eine Beschreibung der entsprechend der Retentionszeit bei dem jeweiligen Peak erhaltenen Spezies und deren Menge.

Tabelle 2

Peak Nr.	Retentionszeit	Spezies	Menge %
45	1	Monosaccharid	0,4
	2	Palatinose	54,0
	3	Palatinose-Kondensationsprodukt: Trisaccharid	3,0
	4	Palatinose-Kondensationsprodukt: Tetrasaccharid	29,8
50	5	Palatinose-Kondensationsprodukt: Hexasaccharid	4,0
	6	Palatinose-Kondensationsprodukt: Hexasaccharid	7,3
	7	Palatinose-Kondensationsprodukt: Octasaccharid	0,9
	8	Palatinose-Kondensationsprodukt: Octasaccharid	0,6

Daraus geht hervor, daß das Verhältnis des Trisaccharids zu dem Tetrasaccharid etwa 1 : 10 beträgt. Durch eine proportionelle Aufteilung des Peaks Nr. 3 in Tabelle 1 wurde nachfolgende Zusammensetzung gefunden:

Tabelle 3

Spezies	Verhältnis %
Palatinose-Kondensationsprodukt: Octasaccharid	5,0
Palatinose-Kondensationsprodukt: Hexasaccharid	11,5
Palatinose-Kondensationsprodukt: Tetrasaccharid	27,8
65 Palatinose-Kondensationsprodukt: Trisaccharid	2,8
Palatinose	52,2
Glucose	0,2
Fructose	0,2

## Abbauprodukt

0,3

Die Probe enthielt somit 44,3% des erfindungsgemäßen Tetra- bis Octasaccharids.

Anschließend wurde das Wärmekondensationsprodukt einer Hydrolyse unterworfen und dann analysiert. Es wurde eine Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 5% des im nachfolgenden Beispiel 1 erhaltenen Kondensationsreaktionsgemisches hergestellt und zu 10 ml davon wurde 1 ml 1 N Salzsäure gegeben und das Ganze wurde auf 80°C während 15 Minuten erwärmt und dann neutralisiert. Das erhaltene Produkt wurde einer HPLC unter den gleichen Bedingungen einer Säule aus dem vorerwähnten Shodex Ionpak KS-802 unterworfen.

Das Chromatogramm wird in Fig. 3 gezeigt.

Nachfolgend werden die gefundenen Spezies, die den entsprechenden Peaks entsprechen, und deren Mengen angegeben.

Tabelle 4

Peak Nr.	Retentionszeit	Spezies	Menge %
1	6,454	Palatinose-Kondensationsprodukt: Trisaccharid	2,9
2	7,254	Palatinose	96,0
3	8,140	Glucose	0,4
4	8,485	Fructose	0,4
5	9,415	Abbauprodukt	0,3

Daraus geht hervor, daß das Palatinose-Kondensationsprodukt gemäß der Erfindung hauptsächlich durch Hydrolyse in Palatinose überführt wurde.

Zwei Ausführungsformen des Verfahrens zur Herstellung des Palatinose-Kondensationsproduktes gemäß der Erfindung werden nachfolgend gezeigt. Zunächst wurden in einem ansatzweisen Verfahren 15 kg einer 75 gew.-%igen Palatinose-Lösung in Wasser in einen 20 Liter-Kesselkonzentrator aus rostfreiem Stahl mit einem Rührer, wie er sonst zur Herstellung von Hartbonbons verwendet wird, eingefüllt. Als letzte Erwärmungstemperatur wurde ein Bereich von 100 bis 170°C in Intervallen von 10°C eingestellt. Die Menge an zugegebener Zitronensäure betrug 0 Gew.-%, 0,001 Gew.-%, 0,01 Gew.-%, 0,1 Gew.-% bzw. 1,0 Gew.-%. In allen Fällen betrug der Druck 50 mmHg und die Erwärmungszeit etwa 25 bis 30 Minuten. Die Ergebnisse werden in Fig. 4 und 5 gezeigt. In Fig. 4 zeigt die Ordinate den Prozentsatz der Abnahme an Palatinose, d. h. die Umwandlung, an und die Abszisse zeigt die Menge der zugegebenen Zitronensäure in Prozenten, berechnet auf den Feststoffgehalt. In Fig. 5 bedeutet die Ordinate die Menge des gebildeten Palatinose-Kondensationsproduktes, d. h. die Ausbeute, und die Abszisse die Menge der zugegebenen Zitronensäure. Bei den einzelnen Balken betrug die letzte Erhitzungstemperatur 170, 160, 150, 140, 130, 120, 110 bzw. 100°C von rechts nach links. In den Fällen, in denen die Balken auf der unteren Temperaturseite nicht vorliegen, bedeutet dies, daß die erhaltenen numerischen Zahlenwerte in der Nähe von Null lagen. Je größer die Menge an zugegebener Zitronensäure ist, um so höher ist die Reaktionstemperatur und um so größer ist die Umwandlung der Palatinose. Die Ausbeute an Kondensationsprodukt war am größten bei einer Menge an zugegebener Zitronensäure von 0,01% und einer Temperatur von 150 bis 160°C. Unter diesen Bedingungen ist es jedoch schwierig, die Bildung von verfärbten Komponenten und von bitteren Komponenten zu verhindern. Deshalb betrug die bevorzugte letzte Erhitzungstemperatur unter den vorgenannten Reaktionsbedingungen 140°C.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wurde ein kontinuierlicher Vakuumverdampfer verwendet. Eine Palatinose-Lösung in Wasser wurde mit einer quantitativen Pumpe aus einem Tank in Vakuumerwärmungsrohre eingegeben, in denen die Lösung etwa 1 Minute verblieb und dann wurde sie auf einen Vakuumverdampfer gegeben, in welchem die Lösung etwa 3 Minuten verblieb. In den Vakuumerwärmungsrohren floß die wäßrige Palatinose-Lösung in den Rohren und die äußere Wandung der Rohre wurde auf eine vorbestimmte Temperatur im Bereich von 125 bis 150°C mit Hochdruckdampf erwärmt. Die Konzentrationstemperatur in dem Vakuumverdampfer war um etwa 10°C niedriger als die Temperatur in den Vakuumerwärmungsrohren, wenn die letztere 130°C überstieg, oder um etwa 6°C niedriger, wenn die Temperatur 130°C oder weniger betrug. In allen Fällen betrug die Menge der zugegebenen Zitronensäure 0,01 Gew.-% und der Druck 50 mmHg. Die Ergebnisse werden in Fig. 6 gezeigt, in welcher die Ordinate den Gehalt (Gew.-%) und die Abszisse die Erwärmungstemperatur in den Vakuumerwärmungsrohren darstellt. Die oberste Kurve entspricht der Palatinose in dem Wärmekonzentrationsprodukt; die mittlere Kurve dem Palatinose-Kondensationsprodukt, und die unterste Kurve der Gesamtmenge an Abbauprodukt, nämlich Monosaccharid und Trisaccharid.

Die Menge des gebildeten Kondensationsproduktes war in dem kontinuierlichen Vakuumverdampfer kleiner als bei der vorerwähnten ansatzweisen Methode, bei welcher die Erwärmungszeit 25 bis 30 Minuten betrug, aber die Gesamtmenge an gebildetem Abbauprodukt, nämlich Monosaccharid und Trisaccharid, betrug nur 4% im Vergleich zu der Menge bei der ansatzweisen Methode. Deshalb besteht die Möglichkeit, die Menge an gebildetem Kondensationsprodukt durch Erhöhung der Reaktionstemperatur zu erhöhen oder indem man die Menge an zugegebener organischer Säure vergrößert.

Nachfolgend werden die Eigenschaften und die Verwendung des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes erläutert.

Das erfindungsgemäße Palatinose-Kondensationsprodukt hat eine wesentlich niedrigere Süße als Saccharose und selbstverständlich auch als Palatinose. Das Kondensationsprodukt geht bei der Hydrolyse wieder in Palati-

nose über und ist deshalb nicht-kariogen und antikariogen, ebenso wie Palatinose. Deshalb kann man das Palatinose-Kondensationsprodukt zum Modifizieren des Bisses usw. bei Nahrungsmitteln zugeben, ohne die Süßigkeit des Nahrungsmittels zu verändern, und es ist besonders für solche Nahrungsmittel geeignet, die nicht-kariogen oder antikariogen sind. Insgesamt hat es eine spezielle Wirkung in Nahrungsmitteln, in denen Palatinose als Süßungsmittel vorliegt. Das heißt, daß Palatinose weniger löslich ist als Saccharose, wodurch die Verwendung von Palatinose eingeengt wird. Es ist beispielsweise unmöglich, Jam, süße Bohnensülze (sweet jelly of beans), harte Sülze oder Caramel wegen des Ausfallens von Palatinose-Kristallen, was man auch als "Umwandlung" oder "Sandigwerden" bezeichnet, herzustellen. Um diese "Umwandlung" oder das "Sandigwerden" zu vermeiden, hat man schon Sorbit, hydrolysierte Stärke, reduzierten Maltosesirup, Saccharose und Kupplungszucker etc., zugegeben. Bei einem solchen Verfahren nimmt jedoch die Menge an Palatinose in der Süßware unvermeidbar ab und dann kann man eine solche Süßware nicht mehr als weniger kariogen oder nicht-kariogen bezeichnen. Es wurde festgestellt, daß bei Verwendung des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes zusammen mit Palatinose in Nahrungsmitteln das Ausfallen von Palatinose-Kristallen vermieden wird und solche Nahrungsmittel dann tatsächlich eine niedrige Kariogenität haben.

Verwendet man das Palatinose-Kondensationsprodukt zusammen mit Palatinose, dann ist es nicht immer erforderlich, das Palatinose-Kondensationsprodukt aus dem Palatinose-Kondensationsreaktionsgemisch abzutrennen. Man kann das Reaktionsgemisch als solches verwenden, d. h. das Gemisch, welches nicht-umgesetzte Palatinose, Trisaccharid, etc., neben dem Palatinose-Kondensationsprodukt enthält (nachfolgend wird dies als Produktgemisch bezeichnet), wobei man die verbleibende Palatinose bei der Rezeptur berücksichtigen kann. In einem solchen Fall empfiehlt es sich im allgemeinen, ein Produktgemisch zu verwenden, das weniger, z. B. 0,45 Gew.-% oder weniger, des vorgenannten, bitteren Abbauproduktes enthält, obwohl der Zahlenwert "0,45 Gew.-%" hier nur beschreibend ist, weil der Grad der Bitterkeit von der Menge des dem Nahrungsmittel zugegebenen Produktgemisches abhängt.

Weiterhin kann man das Palatinose-Kondensationsprodukt oder das Produktgemisch gemäß der Erfindung als Ersatz für üblichen Malzsirup verwenden. Die erfindungsgemäßen Stoffe haben die Wirkung, die Viskosität zu erhöhen, das Gefrieren zu vermeiden, die Flüssigkeitsretention in dem Nahrungsmittel zu verbessern und insgesamt den Biß zu verbessern, und auch die Proliferation von Fäulnisbakterien zu unterdrücken.

Das Palatinose-Kondensationsprodukt gemäß der Erfindung ist auch sehr günstig, um die Proliferation von Bifidobakterium zu erhöhen. Dies wird nachfolgend erläutert.

Schon kurz nach der Geburt bilden sich eine große Anzahl von Bakterien in den menschlichen Eingeweiden. Die Anzahl der Bakterien in den Eingeweiden einer einzelnen Person kann  $10^{14}$  oder mehr betragen, wobei die Anzahl der Spezies dieser Bakterien nahezu 100 ist. Diese entwickeln sich in den Eingeweiden und machen dabei Gebrauch vom Inhalt der Eingeweide als Nahrungsmittel, um eine Intestinalflora zu entwickeln, wobei ein gewisses Gleichgewicht aufrechterhalten wird. Anaerobe Bakterien, wie Bacteroidaceae, Eubacterium und anaerober Streptococcus und Bifidobakterium, das als humanes Milchsäurebakterium wichtig ist, liegen als dominante Bakterien in den Eingeweiden von Erwachsenen vor. Diese Bakterien bilden unter sich ein Gleichgewicht aus. In jüngerer Zeit wurde eine Verfahrensweise zum Kultivieren der Eingeweidebakterien entwickelt, und man hat dabei die Intestinalbakterien untersucht und festgestellt, daß einige dieser Intestinalbakterien bei einem Wirt brauchbar sind, und andere in das Gewebe eines Wirts eindringen und dort Schäden verursachen oder giftige Substanzen entwickeln. Die Eingeweidebakterien haben somit eine große Bedeutung. Die Anzahl der durch die Intestinalbakterien gebildeten Enzyme soll angeblich größer sein als die Enzyme in der Leber. Es heißt auch, daß die Intestinalbakterien einen großen Einfluß auf den menschlichen Körper haben und die Intestinalflora einen großen Einfluß auf die Gesundheit der Menschen hat. Bifidobakterium ist ein physiologisch günstiges Bakterium, welches für die Aufrechterhaltung der Gesundheit wichtig ist, und immer bei Kleinkindern und Erwachsenen vorliegt, und eine antagonistische Wirkung gegen die Proliferation von Fäulnisbakterien hat, und auch die Absorption von schädlichen Substanzen in die Eingeweide verhindert, sowie immunologische Funktionen erhöht und eine Verbesserung des Metabolismus von Vitaminen. Diese Bakterien sollen auch eine gewisse Beziehung zum Altern haben. Um in ausreichendem Maße von der Nützlichkeit von Bifidobakterium Gebrauch zu machen, ist es wünschenswert, Bifidobacteria immer in einem hohen Niveau in den Eingeweiden aufrechtzuerhalten und es sind Arzneimittel und Nahrungsmittel, die Bifidobakterium enthalten, auch schon auf dem Markt. Eine zeitweise Erhöhung von Bifidobakterium kann man durch kontinuierliche orale Verabreichung von Bifidobakterium erreichen. Wird jedoch die Verabreichung unterbrochen, dann kann man den gewünschten Zweck nicht erreichen. Deshalb scheint es sehr wichtig zu sein, eine Ergebung zu erzeugen, in der Bifidobakterium leben kann und proliferiert und es sind Versuche unternommen worden, durch orale Verabreichung einer Substanz, welche die Proliferation von Bifidobakterium erhöht, die Anzahl an intestinale Bifidobakterium auf einem hohen Niveau zu halten. Man nimmt an, daß ein Faktor, der zur Proliferation von Bifidobakterium in den Eingeweiden wichtig ist, ein Saccharid, das als Energiequelle wirkt, benötigt wird, und tatsächlich wurde festgestellt, daß Bifidobakterium Raffinose, Stachyose und Inulin unter anderen Oligosacchariden und Polysacchariden verwerten kann. Basierend auf dieser Tatsache wurde schon vorgeschlagen, Lactulose, Raffinose, Stachyose, Inulin, Fructooligomer, Isomaltoligomer, Galactose und Galactooligosaccharide zur Proliferation in den Eingeweiden von Wirten zu verwenden. Einige dieser Saccharide weisen jedoch eine schlechte Assimilation durch Bifidobakterium auf und andere entwickeln eine schlechte Wirkung auf Bifidobakterium bei der praktischen Verabreichung an Menschen oder haben eine mangelnde Selektivität gegenüber Intestinalbakterien oder erzeugen eine außerordentlich große Gasmenge. Deshalb besteht ein Bedürfnis nach geeigneten Saccharid-Quellen, die in spezieller Weise durch Bifidobakterium ausgenutzt werden und keine Nebenwirkungen haben.

Es wurde festgestellt, daß das erfindungsgemäße Palatinose-Kondensationsprodukt sehr wirkungsvoll die Proliferation von Bifidobakterium beschleunigt und dies stellt einen weiteren Aspekt der Erfindung dar.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Zusammensetzung zur Verfügung, die für die Proliferation von



Bifidobakterium geeignet ist und die aus einer wirksamen Menge an Palatinose-Kondensationsprodukt besteht.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung schließt alle der vorgenannten Produktmischungen per se ein, die in der vorerwähnten Weise erhalten werden und enthält 10 bis 70 Gew.-% des Palatinose-Kondensationsproduktes und sie schließt Nahrungsmittel, Getränke oder Arzneimittel oder deren Ausgangsmaterialien ein, zu denen man das Palatinose-Kondensationsprodukt oder das Produktgemisch zugemischt hat. Vorzugsweise ist das Palatinose-Kondensationsprodukt in der Zusammensetzung, die zur Proliferation von Bifidobakterium geeignet ist, in einer Menge von etwa 0,5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 1 bis 70 Gew.-% enthalten. Beträgt sie weniger als etwa 0,5 Gew.-% dann ist die Wirkung auf die Proliferation von Bifidobakterium gering. Beträgt die Menge andererseits mehr als etwa 80 Gew.-%, dann werden dadurch zwar keine besonderen Probleme erzeugt, jedoch besteht bei Nahrungsmitteln eine gewisse Begrenzung hinsichtlich des Geschmacks und des Verfahrens zur Herstellung der Nahrungsmittel und deshalb beträgt die Menge im allgemeinen 70 Gew.-% oder weniger.

Die Erfindung wird in den Beispielen beschrieben. In diesen bedeuten Prozentsätze und Teile jeweils Gew.-% und Gew.-Teile, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

100 Teile kristalline Palatinose und 0,01 Teile wasserfreie Zitronensäure werden zu 33 Teilen siedendem Wasser gegeben und unter Rühren und Auflösen auf 105°C erwärmt und anschließend wird innerhalb 1 Minute auf 150°C bei einem Druck von 60 mmHg in den Heizrohren des vorerwähnten, kontinuierlichen Vakuumverdampfers erwärmt und dann wird die Konzentration und Umsetzung während etwa 3 Minuten in dem Vakuumverdampfer vorgenommen. Dann wird das erhaltene Produkt zu Stücken von 6 g auf einer Stempelvorrichtung verfestigt und in einem Zertrümmerer zerkleinert. Das erhaltene Produkt, welches das Palatinose-Kondensationsprodukt enthielt, hatte folgende Zusammensetzung:

Es hatte einen Feststoffgehalt von 99,0%, einen pH-Wert von 4,2 und eine Farbzahl von 31 in ICUMSA-Einheiten und zeigte keine Bitterkeit und eine geringe Süße. Das erhaltene Produkt wurde einer HPLC unterworfen und enthielt 44,3% des Palatinose-Kondensationsproduktes, wobei das enthaltene Wasser bei der Berechnung der Zusammensetzung nicht berücksichtigt wurde.

#### Beispiel 2

##### Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

100 Teile kristalline Palatinose und 0,02 Teile wasserfreie Zitronensäure wurden zu 33 Teilen siedendem Wasser gegeben und auf 105°C unter Rühren und Auflösen erwärmt und das Ganze wurde dann unter einem Druck von 60 mmHg auf einen Vakuumkonzentrator gegeben, bis die Temperatur des Konzentrates 150°C betrug, und bei dieser Temperatur wurde 35 Minuten weitergearbeitet. Anschließend wurde das Erwärmen abgebrochen und das Produkt wurde zu Stücken von 6 g mit einer Stempelmaschine verfestigt und in einer Brechervorrichtung zerkleinert.

Das erhaltene Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 99,0%, einen pH-Wert von 4,0 und eine Farbzahl von 88 gemäß der ICUMSA-Einheit.

HPLC ergab folgende Zusammensetzung, wobei der Prozentsatz ohne Berücksichtigung des in dem konzentrierten Produkt enthaltenen Wassers gemessen wurde.

Palatinose-Kondensationsprodukt:	70,8%
Palatinose:	22,1%
Trisaccharid:	6,0%
Monosaccharid:	0,6%
Abbauprodukt:	0,5%

Dieses Produktgemisch war etwas bitter und schwach gelb verfärbt und konnte in Lebensmitteln verwendet werden.

#### Beispiel 3

##### Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

100 Teile kristalline Palatinose und 0,05 Teile wasserfreie Zitronensäure wurden zu 33 Teilen siedendem Wasser gegeben und unter Rühren und Auflösen auf 105°C erwärmt und dann wie in Beispiel 1 einer Reaktion unter Druck von 60 mmHg unterworfen. Dann wurde es mit einer Stempelmaschine zu Stücken von 6 g zerkleinert und in einer Brechvorrichtung aufgebrochen.

Das erhaltene Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 99,1%, einen pH-Wert von 3,8 und eine Farbzahl von 30, gemessen mit der ICUMSA-Einheit, und war fast nicht bitter. Das Produkt hatte folgende Zusammensetzung, wobei der Wassergehalt nicht berücksichtigt wurde:

Palatinose-Kondensationsprodukt:	66,6%
Palatinose:	28,9%

Trisaccharid:	3,6%
Monosaccharid:	0,5%
Abbauprodukt:	0,4%

## Beispiel 4

5

## Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

100 Teile kristalline Palatinose wurden zu 33 Teilen siedendem Wasser gegeben und unter Rühren und unter Normaldruck in einer Kupferpfanne konzentriert, bis die Temperatur 160°C während etwa 10 Minuten betrug. Es wurde dann zu Stücken von 3 g mit einer Stempelvorrichtung verfestigt.

Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 97,0%, einen pH-Wert von 10,3 und eine Farbzahl von 287 (ICUMSA-Einheit), d. h. es war erheblich verfärbt, es zeigte nahezu keine Bitterkeit und schmeckte wie ein Bonbon aus heißgeschmolzenem, kristallinen Zucker. Es hatte die nachfolgende Zusammensetzung. Bei diesem Beispiel wurde die Wärmekonzentration unter Atmosphärendruck durchgeführt und die Konzentrationszeit war verhältnismäßig kurz, um die Menge an Abbauprodukt zu erniedrigen.

Palatinose-Kondensationsprodukt:	18,1%
Palatinose:	77,7%
Trisaccharid:	2,9%
Monosaccharid:	1,0%
Abbauprodukt:	0,3%

Anmerkung:  
(Der Wassergehalt in dem Produkt wurde hierbei nicht berücksichtigt).

## Beispiel 5

## Herstellung von Palatinose-Kondensationsprodukt

30 kg kristalline Palatinose und 9 kg Wasser wurden in einen Kessel aus rostfreiem Stahl von 50 l eingefüllt und unter Auflösen und Rühren auf 105°C erwärmt. Die gesamte Menge dieser wäßrigen Palatinose-Lösung wurde in einen Vakuumkocher unter Rühren überführt, dem 3,0 g wasserfreie Zitronensäure zugegeben worden waren, und dann gerührt. Der wäßrige pH-Wert der wäßrigen Palatinose-Lösung lag zu diesem Zeitpunkt bei 4,1. Dann wurde der Druck auf 60 mmHg verringert und der Inhalt unter Erhitzen konzentriert. Es dauerte 30 Minuten, bis die Temperatur der konzentrierten Flüssigkeit 135°C erreichte. Wenn die Temperatur 135°C erreichte, wurde das Erhitzen abgestoppt. Das erhaltene Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 98% und hatte folgende Zusammensetzung:

Palatinose-Kondensationsprodukt:	53,4%
Palatinose:	42,0%
Trisaccharid:	3,6%
Monosaccharid:	0,6%
Abbauprodukt:	0,4%

(Das in dem Produkt enthaltene Wasser wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt).

## Beispiel 6

## Herstellung von Palatinose-Hartgelee

In üblichen Rezepturen für Hartgelee beträgt der Zuckergehalt bis zu 80%. Da jedoch Palatinose leicht kristallisiert, ist es unmöglich, Hartgelee, welches Palatinose enthält, herzustellen. Deshalb hat man versucht, Palatinose-Hartgelee unter Verwendung des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes herzustellen.

Das das hier verwendete Palatinose-Kondensationsprodukt enthaltende Produktgemisch war das des Beispiels 3 (Feststoffgehalt 99,1%). Der verwendete Palatinosesirup war ein Sirup, der nach der Kristallisation von Palatinose aus dem rohen Reaktionsgemisch zurückblieb, welches durch Umwandeln von Saccharose in Palatinose auf enzymatischem Wege erhalten worden war. Es hatte folgende Zusammensetzung:

## Zusammensetzung des Palatinosesirups:

Feststoff	71,1%
Glucose	10,5%
Fructose	9,2%
Sucrose	2,5%
Palatinose	13,8%
Trehalulose	28,0%

# OS 38 18 884

Isomaltose	3,7%
andere Saccharide	3,4%

Das Mischungsverhältnis der Ausgangsmaterialien des Palatinose-Hartgelees war wie folgt:

Material	gemischte Mengen (Teile)	
wasserfreie Zitronensäure	14	
Pectin (super slow set Sag. 150)	22	
puderdörmige Palatinose	50	
Produktgemisch	834	10
Palatinosesirup	616	
Geschmacksstoffe	wenig	
Farbstoffe	wenig	
Wasser	322	15

## Herstellung

Pectin und die pulverförmige Palatinose wurden vermischt, in einen Vakuumkocher überführt und in Wasser aufgelöst, und dann über einem Feuer gekocht und anschließend daran ein ausreichendes Vakuum gebildet. Der Palatinosesirup und das Produktgemisch wurden durch das Einsaugventil eingesaugt und bis zu einem Feststoffgehalt von 80% gekocht. Das Vakuum wurde durch Luft aufgefüllt und das Erhitzen gestoppt und dann wurden unter kräftigem Rühren die 50%ige Zitronensäure in Wasser zugegeben und im Anschluß daran der Geschmacksstoff und der Farbstoff. Die Mischung wurde in eine Form gegossen. Nach dem Kühlen wurde der Gelee aus der Form genommen und kristalline Palatinose wurde darübergesprüht, unter Erhalt eines Endproduktes. 25

Man beobachtete keine Kristallisation bei einer einmonatigen Lagerung dieses Gelees bei Raumtemperatur. Der Geschmack war ausgezeichnet, mit einer ziemlich geringen Süße, einer hervorragenden Textur und einem guten Biß. Man erhielt somit einen ausgezeichneten harten Gelee unter Verwendung des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes anstelle eines üblichen Malzsirups, wobei ein solcher Gelee weniger kariogen und anti-kariogen ist. 30

## Beispiel 7

### Herstellung von Palatinose-Eiscreme

Im allgemeinen kristallisiert Zucker in Eiscreme während der Verteilung und ergibt eine ungünstige Textur. Verwendet man Palatinose, ist es sehr schwierig, aufgrund der niedrigen Löslichkeit derselben, die Kristallisation zu verhindern. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Palatinose-Eiscreme hergestellt unter Verwendung des Palatinose-Kondensationsproduktes. Das Produktgemisch und der Palatinosesirup waren die gleichen wie in Beispiel 6. Das Mischungsverhältnis war wie folgt: 40

Material	Menge (Teile)	
Milch (Fett 3,5%)	40,0	
Sahne (Fett 40%)	18,0	45
entfettendes Milchpulver	6,0	
Produktgemisch	15,0	
Palatinosesirup	7,0	
Emulgator	0,3	
Stabilisator	0,3	50
Geschmacksstoff	wenig	
Wasser	15,4	

## Herstellung

Der Stabilisator und der Emulgator wurden in Wasser gelöst und in einem Pasteurisator auf 70°C erwärmt und anschließend erfolgte die richtige Zugabe der restlichen Materialien. Das Gemisch wurde dann durch einen Druckhomogenisator geleitet und in einem Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde es in eine Gefriertruhe bei -7°C gestellt, in Becher gefüllt und in einem Verfestigungsgefäß verfestigt. Das erhaltene Produkt wurde einem sehr intensiven Test unterworfen, wobei die Temperaturen zwischen 25°C und -3°C 5mal innerhalb von 5 Tagen erhöht und erniedrigt wurden. Es wurde keinerlei Ausfall von Palatinose-Kristallen festgestellt. Die Eiscreme war von hoher Qualität und zeigte eine gute und angenehme Süße. 60

## Beispiel 8

### Herstellung von Palatinose-Kaugummi

Im allgemeinen beträgt die Menge an Zucker im Kaugummi das 0,1- bis 3,9fache des Gewichtes der Gummigrundmasse und das 10- bis 100fache des Geschmacksstoffes, um kontinuierlich den Geschmacksstoff aufzubauen. Verwendet man jedoch Palatinose allein in Kaugummi, dann wird die Viskoelastizität unbefriedigend und die Textur gestört. Deshalb wurde im vorliegenden Beispiel Kaugummi hergestellt, indem man das in Beispiel 1 erhaltene Produktgemisch zu einem Teil der Palatinose verwendete. Das Mischverhältnis war wie folgt:

Material	Menge (Teile)
Zuckerester	20
10 Estergummiharz	100
Vinylacetat	120
Wachs	80
Pfefferminzgeschmack	10
pulverförmige Palatinose (200 mesh)	450
15 Produktgemisch	150
Glycerid	30
Talkum	40

## Herstellung

20 Die obigen Stoffe wurden bei 90°C vermischt und nach dem Abkühlen gewalzt und zu einem Palatinose-Kaugummi mit einem Stückgewicht von 3 g geformt. Das Kaugummi hatte einen lange andauernden Geschmack und eine angenehme Textur.

25 Wird nur Palatinose als Saccharid verwendet, dann war die obere Grenze für dessen Menge für eine gute viskose Elastizität das 2fache Gewicht der Gummigrundmasse. Durch die Verwendung des Palatinose-Kondensationsproduktes im vorliegenden Beispiel wurde es möglich, eine größere Menge an Palatinose zu verwenden.

## Beispiel 9

30 Bifidobakterium-Proliferationstest mit Hilfe des erfindungsgemäßen Palatinose-Kondensationsproduktes

Von 29 freiwilligen Testpersonen wurden 8 Personen mit einer geringeren Menge an Bifidobakterium in den Eingeweiden für diesen Versuch ausgewählt. Die 8 Versuchspersonen wurden bestimmten Beschränkungen hinsichtlich der Arzneimittel und der Ernährung, durch welche die Intestinalflora während des Versuches beeinflusst werden könnte, unterworfen. Die Versuchsdauer war 40 Tage. In den ersten 10 Tagen wurde die Zusammensetzung, die für die Proliferation von Bifidobakterium nützlich war, nicht verabreicht, zwischen dem 11. und dem 20. Tag wurden 4 Bonbons (12 g), erhalten gemäß Beispiel 4 und enthaltend 17,6% ( $= 18,1 \times 0,97$ ) des Palatinose-Kondensationsproduktes, pro Tag verabreicht. Vom 21. bis 30. Tag wurden 8 Bonbons (24 g) pro Tag verabreicht und in den restlichen 10 Tagen erfolgte keine Verabreichung. Während der jeweiligen Verabreichungszeiträume wurde die Faeces der Freiwilligen alle 5 Tage gesammelt und auf die Anzahl der Intestinalbakterien untersucht, und das Besetzungsverhältnis wurde zweimal in jedem Zeitraum untersucht. Tabelle 5 zeigt die Anzahl der Bakterien in der Einheit der Anzahl der jeweiligen Intestinalbakterien (einfache Logarithmen)/g Faeces. Tabelle 6 zeigt die Besetzungsverhältnisse von Bifidobakterium und von anderen Hauptbakterien in bezug auf die Gesamtzahl der Bakterien in der Faeces (%). Bei allen Testpersonen wurden die Durchschnittswerte der Ergebnisse genommen.

Tabelle 5

## Anzahl der Bakterien

Bakterium	vor der Verabreichung	Verabreichung von 12 g	Verabreichung von 24 g	nach Beendigung der Verabreichung	5
Enterobacteriaceae	7,0 ± 0,8	7,0 ± 1,0	7,1 ± 1,1	7,2 ± 0,9	10
Streptococcaceae	7,4 ± 1,5	7,2 ± 1,5	7,6 ± 1,3	7,3 ± 1,1	
Staphylococcus	3,0 ± 0,7	3,6 ± 1,0	3,3 ± 1,2	2,9 ± 0,5	
Hefe	3,5 ± 0,9	3,3 ± 0,7	2,9 ± 0,5	3,0 ± 0,6	
Corynebacterium	5,5 ± 1,1	—	—	—	15
Bacillus	2,6 ± 0,3	2,3	4,3 ± 1,7	4,2 ± 1,9	
Lactobacillus	5,6 ± 1,7	6,0 ± 1,4	6,1 ± 2,0	6,3 ± 1,8	
Bifidobacterium	9,5 ± 0,3	9,8 ± 0,4	10,0 ± 0,4	9,6 ± 0,5	
Eubacterium	9,9 ± 0,3	10,0 ± 0,4	9,8 ± 0,5	9,8 ± 0,8	20
Bacteroidaceae	10,8 ± 0,2	10,8 ± 0,2	10,8 ± 0,2	10,8 ± 0,2	
Peptococcaceae	9,8 ± 0,4	9,4 ± 0,5	9,6 ± 0,3	9,2 ± 0,8	
C. perfringens	4,7 ± 0,5	4,7 ± 2,0	4,1 ± 1,9	5,3 ± 0,9	
Veillonella	5,7 ± 1,7	4,8 ± 1,2	4,8 ± 1,6	4,5 ± 1,4	25
andere Clostridia	7,2 ± 1,2	6,4 ± 2,1	7,3 ± 1,1	7,4 ± 1,2	
Megasphaera	8,2 ± 0,8	8,6 ± 0,3	8,9 ± 0,6	8,7 ± 0,6	
gesamt	10,9 ± 0,2	10,9 ± 0,2	10,9 ± 0,1	10,8 ± 0,2	

Tabelle 6

## Besetzungsverhältnis der Hauptbakterien

Bakterium	vor der Verabreichung	Verabreichung von 12 g	Verabreichung von 24 g	nach Beendigung der Verabreichung	30
Bifidobacterium	4,0%	7,9%	12,9%	6,3%	35
Bacteroidaceae	77,5%	75,8%	73,5%	80,6%	
Eubacterium	10,0%	12,5%	7,9%	10,0%	
Peptococaceae	7,9%	3,2%	5,1%	2,5%	

Während der Verabreichung des Palatinose-Kondensationsproduktes nahm die Anzahl von Bifidobacterium und dessen Besetzungsverhältnis bei 7 von den 8 Freiwilligen zu. Das Ansteigen der Anzahl von Bifidobacterium im Vergleich zu der Anzahl vor der Verabreichung ist statistisch signifikant bei einem Signifikanzniveau von 5% in dem Verabreichungszeitraum von 12 g und mit einem Signifikanzniveau von 1% in dem Verabreichungszeitraum von 24 g. Das Ansteigen des Besetzungsverhältnisses im Vergleich zu dem vor der Verabreichung ist statistisch signifikant bei einem Signifikanzverhältnis von 5% während des Zeitraums der Verabreichung von 24 g. Andererseits wurde nahezu keine Veränderung an anderen Bakterien festgestellt und bei einigen Bakterien war sogar die Tendenz einer Abnahme festzustellen. Nach Beendigung der Verabreichung nahm die Anzahl an Bifidobacterium und dessen Besetzungsverhältnis ab. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Palatinose-Kondensationsprodukt die Proliferation von Bifidobacterium erhöht.

## Beispiel 10

## Bifidobacterium-Proliferationstest unter Verwendung von Palatinose-Kondensationsprodukt

Weil in Beispiel 9 gezeigt wurde, daß das Palatinose-Kondensationsprodukt ein Ansteigen der Proliferation von Bifidobacterium bewirkte, wurden weitere Versuche an den 7 freiwilligen Versuchspersonen des Beispiels 9 vorgenommen. 4 Bonbons (24 g), erhalten gemäß Beispiel 1 und enthaltend 43,9% (= 44,3 × 0,99) des Palatinose-Kondensationsproduktes, wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 9 verabreicht. Während jeder Verabreichungsperiode wurde die Faeces der Versuchsperson gesammelt und auf die Anzahl der Intestinalbakterien und deren Besetzungsverhältnisse in gleicher Weise wie vorher untersucht.

Tabelle 7

## Anzahl der Bakterien

5	Bakterium	vor der Verabreichung	Verabreichung von 24 g	nach Beendigung der Verabreichung
	Enterobacteriaceae	7,3 ± 1,6	7,4 ± 1,4	7,5 ± 1,4
10	Streptococcaceae	7,1 ± 1,3	7,6 ± 1,0	7,3 ± 1,3
	Staphylococcus	3,2 ± 0,6	3,6 ± 0,7	3,1 ± 0,7
	Hefe	3,6 ± 0,6	3,3 ± 0,3	2,9 ± 0,4
	Corynebacterium			7,3 ± 0,0
	Bacillus	4,0 ± 1,9	5,1 ± 0,9	2,5 ± 0,1
15	Lactobacillus	6,5 ± 1,4	5,8 ± 1,9	5,6 ± 1,0
	Bifidobacterium	9,3 ± 1,4	9,8 ± 0,9	9,1 ± 1,0
	Eubacterium	10,1 ± 0,5	10,0 ± 0,4	10,2 ± 0,3
	Bacteroidaceae	10,7 ± 0,2	10,6 ± 0,2	10,7 ± 0,2
	Peptococcaceae	9,4 ± 0,4	9,2 ± 0,7	9,4 ± 0,3
20	C. perfringens	4,7 ± 0,9	4,7 ± 0,7	5,7 ± 1,2
	Veillonella	5,5 ± 1,0	5,4 ± 1,6	5,1 ± 1,8
	andere Clostridia	7,3 ± 2,4	8,3 ± 1,0	8,2 ± 1,0
	Megasphaera	8,3 ± 0,0	8,5 ± 0,3	7,7 ± 0,7
25	gesamt	10,9 ± 0,2	10,9 ± 0,2	10,9 ± 0,2

Tabelle 8

## Bezugsverhältnis der Hauptbakterien

30	Bakterium	vor der Verabreichung	Verabreichung von 24 g	nach Beendigung der Verabreichung
35	Bifidobacterium	5,5%	23,3%	8,6%
	Eubacterium	21,8%	17,9%	23,9%
	Bacteroidaceae	65,5%	52,5%	62,3%
	Peptococcaceae	2,9%	4,0%	3,0%

40 Bei diesen Versuchen nahm die Anzahl von Bifidobacterium und das Besetzungsverhältnis bei 6 der 7 Versuchspersonen während des Zeitraums der Verabreichung des Palatinose-Kondensationsproduktes zu. Insbesondere war bei 5 Versuchspersonen die Wirkung der Proliferation von Bifidobacterium bemerkenswert. Das Ansteigen der Anzahl von Bifidobacterium und dessen Besetzungsverhältnis während der Verabreichung im Vergleich zu dem vor der Verabreichung war bei einem Signifikanzniveau von 5% statistisch signifikant.

45 Andererseits zeigten andere hauptsächlich vorkommende Bakterien, Bacteroidaceae und Eubacterium eine Abnahme in der Anzahl und im Besetzungsverhältnis. Die obigen Ergebnisse zeigen, daß das Palatinose-Kondensationsprodukt ein Saccharid ist, welches selektiv von Bifidobacterium assimiliert wird und nur mit Schwierigkeiten von anderen Bakterien assimiliert wird. Weil eine Proliferation von Bifidobacterium stattfindet und gleichzeitig die Bildung von Fäulnisbakterien abnimmt, findet auch eine Abnahme der Adsorption von Ammoniak, das für den menschlichen Körper schädlich ist, statt und damit auch eine Abnahme der Bildung von

50 karzinogenen Substanzen, wie Aminen, Phenolen und Indolen.

## Beispiel 11

## In vitro-Versuch

55 Um die obigen Ergebnisse zu bestätigen, wurde ein Saccharid-Assimilationstest durch Intestinalbakterien in vitro durchgeführt, wobei das fraktionierte Palatinose-Kondensationsprodukt anstelle des Produktgemisches verwendet wurde.

60 Das Palatinose-Kondensationsprodukt wurde durch Chromatografie fraktioniert und in einer Menge von 5% zu einem 10%igen, nicht fetten Milchmedium, das einen pH-Indikator enthielt, zugegeben und homogen darin verteilt. Eine Lösung, welche jeweils die Intestinalbakterien enthielt, wurde tropfenweise zu dem Medium gegeben und dann wurde das Ganze mit 2,5 ml flüssigem Paraffin abgedeckt und bei 37°C inkubiert. Das

65 Ausmaß der Proliferation von Bifidobacterium und der anderen Intestinalbakterien wurde durch Beobachten der Farbe des Indikators bestimmt und daraus konnte man die Fähigkeit, Saccharid zu assimilieren, ableiten. Außerdem wurde eine anaerobe Inkubation an dem gleichen Medium, enthaltend das Palatinose-Kondensationsprodukt, in einem anaeroben Kolben, in dem Kohlendioxidgas vorlag, durchgeführt und die pH-Änderung

in dem Medium wurde überwacht.

Auch bei diesem Versuch wurde das Palatinose-Kondensationsprodukt gut von Bifidobakterium, adolescentis, Bifidobakterium longum, Bifidobakterium infantis und Bifidobakterium bifidum assimiliert, während sich die anderen Intestinalbakterien deutlich hinsichtlich der Fähigkeit zum Assimilieren unterschieden. Es wurde festgestellt, daß ausschließlich Bifidobakterium eine hohe Fähigkeit besitzt, das Saccharid auszunutzen.

#### Beispiel 12

##### Herstellung von Hartbonbons

Jedes der in den Beispielen 2, 1 und 4 erhaltenen Produktgemische wurde mit 1% lyophilisiertem, schwarzen Teepulver und 0,3% eines Ölgeschmacksstoffes auf einer Kühlplatte abgemischt und dann zu Hartbonbons mit einem Stückgewicht von 3 g in einer Stempelvorrichtung verformt.

Mit diesen Hartbonbons wurde ein organoleptischer Versuch durchgeführt, wobei 15 Versuchspersonen teilnahmen. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Palatinose-Kondensationsprodukt von	beste physikalische Eigenschaften	bester Geschmack	stärkste Süße
Beispiel 2	4	0	0
Beispiel 1	11	10	2
Beispiel 4	0	5	13

#### Beispiel 13

##### Herstellung von Hartgelee

Bei der Herstellung von Pectin-Hartgelee erfolgt bei der Zugabe des Palatinose-Kondensationsproduktes in einer Menge von 10 bis 70%, bezogen auf alle Saccharide, eine Erhöhung der Viskosität und man erhält einen Gelee guter Qualität. 100 Teile heißes Wasser wurden zu 80 Teilen der Mischung aus Pectin (slow set Sag. 150) und pulverisiertem Zucker (1 : 9) gegeben und das Pectin wurde unter Erhitzen vollständig gelöst. Granulierter Zucker und jeweils die Produktgemische von Beispiel 2, 1 und 4 wurden so vermischt, daß das Gewichtsverhältnis des granulierten Zuckers zu dem Palatinose-Kondensationsprodukt 1 : 3, 1 : 1 bzw. 3 : 1 betrug. 400 Teile der jeweiligen Mischungen wurden zu den obigen Lösungen unter Auflösen gegeben und das Erhitzen wurde dann unterbrochen. Dann wurde eine kleine Menge an Geschmacksstoff und Farbstoff zugegeben, sowie 2 Teile Zitronensäure und das Ganze wurde in eine Form gegossen.

Das erhaltene Produkt wurde von 15 Versuchspersonen einem organoleptischen Versuch unterworfen. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Palatinose-Kondensationsprodukt von	1 : 3		1 : 1		3 : 1	
	Geschmack	Aussehen	Geschmack	Aussehen	Geschmack	Aussehen
Beispiel 2	gut	etwas verfärbt	etwas bitter	verfärbt	bitter	verfärbt
Beispiel 1	gut	nicht verfärbt	gut	nicht verfärbt	gut	etwas verfärbt
Beispiel 4	gut	nicht verfärbt	gut	etwas verfärbt	gut	verfärbt

#### Beispiel 14

##### Herstellung eines Erfrischungsgetränkes

Bei der Herstellung eines Erfrischungsgetränkes, das mit Shochu (einer Art Schnaps) abgemischt werden kann, wurde ein weniger süßes, aber äußerst erfrischendes Getränk dadurch erhalten, daß man das Palatinose-Kondensationsprodukt in einer Menge von 3 bis 10% als Saccharid zugab. Die Produktgemische, die gemäß Beispielen 2, 1 und 4 erhalten worden waren, wurden in einer Menge von 10%, berechnet als Palatinose-Kondensationsprodukt, in Sodawasser gelöst und dazu wurde eine geringe Menge eines Geschmacksstoffes und 0,1% Zitronensäure gegeben. Zum Vergleich wurden 2,5% Saccharose anstelle des Palatinose-Kondensationsproduktes zugegeben. Die Menge von 2,5% Saccharose war derart gewählt, daß man eine schwache Süße erhielt.

80 Teile der obigen Mischung und 20 Teile Eis wurden zu 20 Teilen Shochu (Schnaps 25%ig) gegeben und dann wurde das Ganze einem organoleptischen Test mittels 15 Versuchspersonen unterworfen. Die Ergebnisse sind wie folgt:

# OS 38 18 884

	Palatinose-Kondensations- produkt von	Rangordnung des bevorzugten Getränkes	hauptsächliche Feststellungen
5	Beispiel 2	1	insgesamt mild, gut trinkbar und gut abgestimmt
	Beispiel 1	2	etwas zu süß aber mild und leicht trinkbar
	Beispiel 4	3	etwas zu süß aber mild und gut abgestimmt
	Saccharose 2,5%	4	keine Abstimmung im Geschmack
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			
60			
65			



- Leerseite -

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

38 18 884  
C 07 H 3/06  
3. Juni 1988  
5. Januar 1989

51 1

3818884

FIG. 1

51

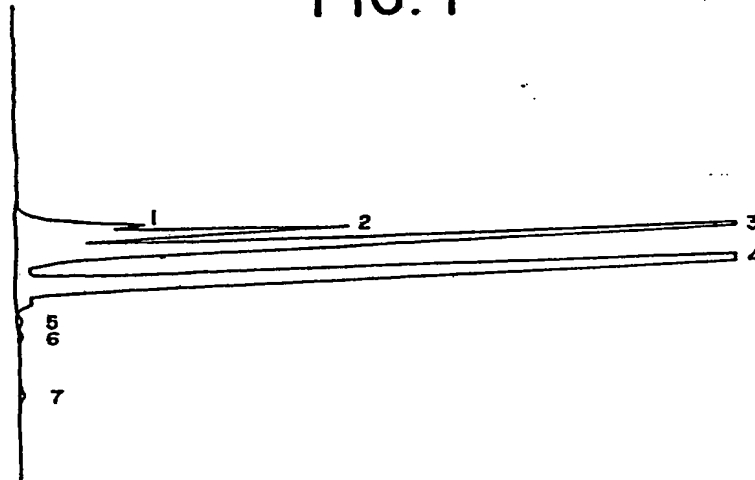


FIG. 2

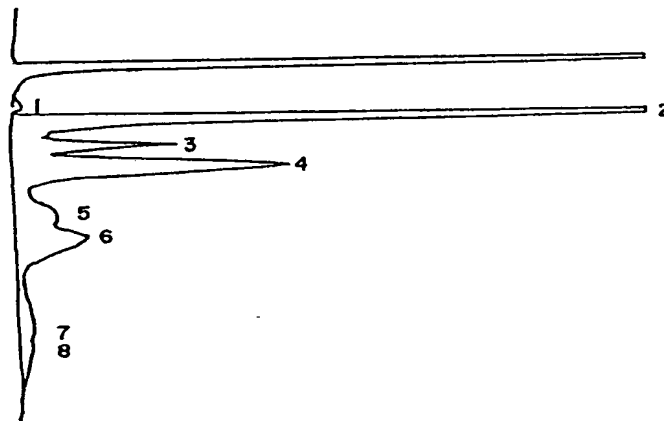
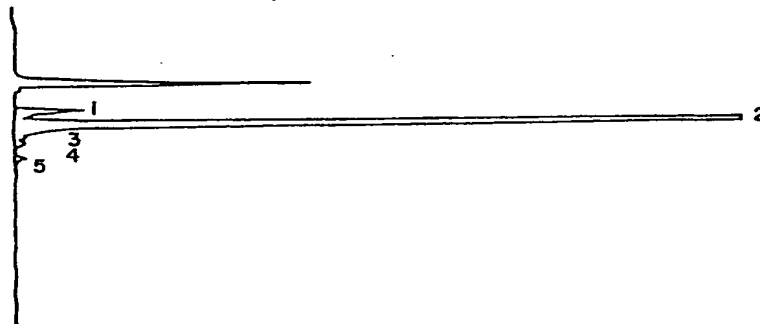


FIG. 3



3818884

FIG. 4

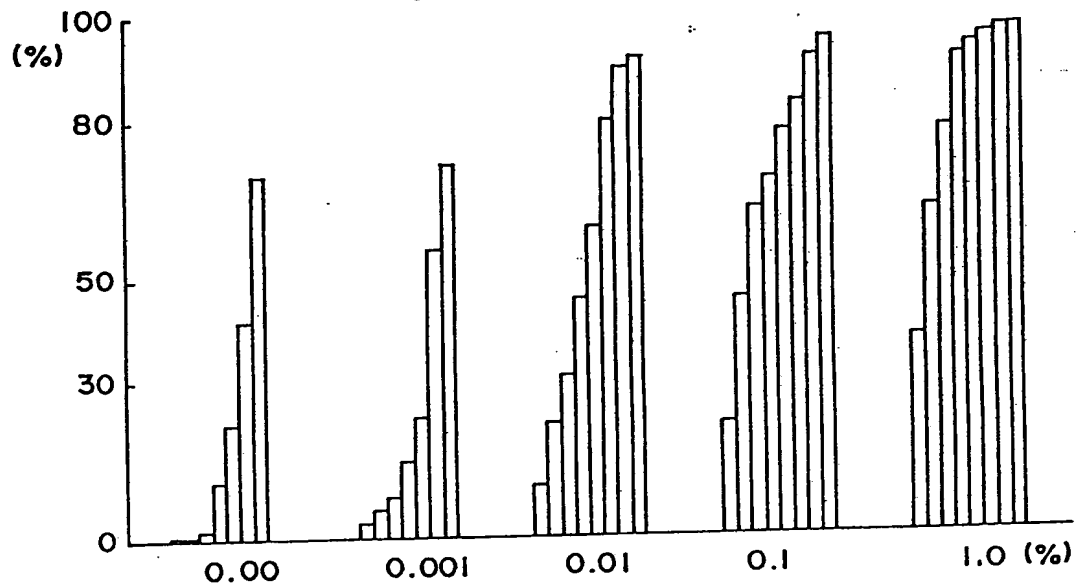
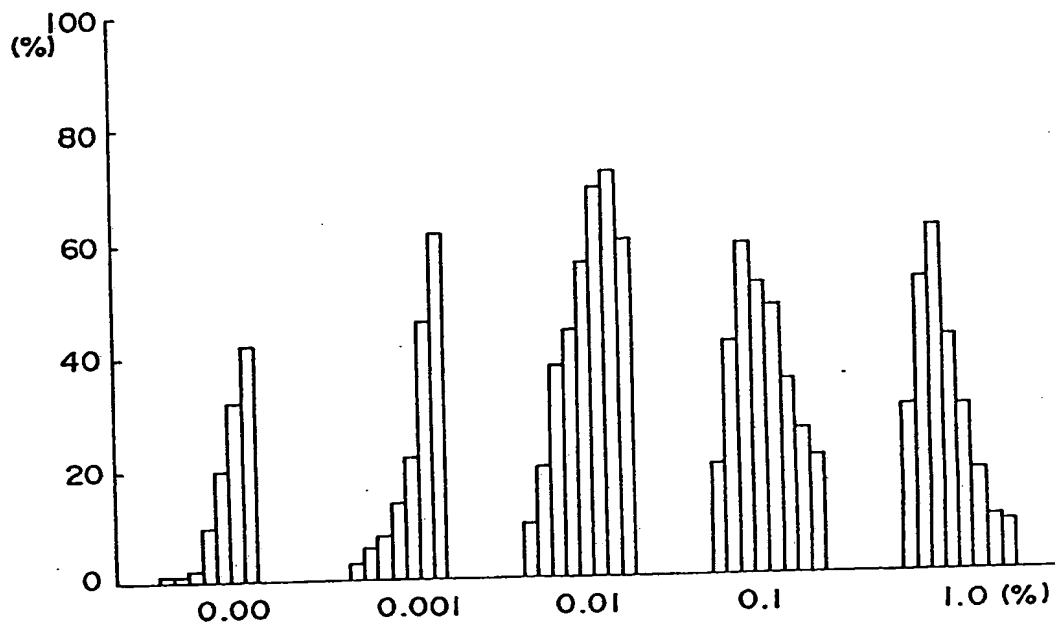


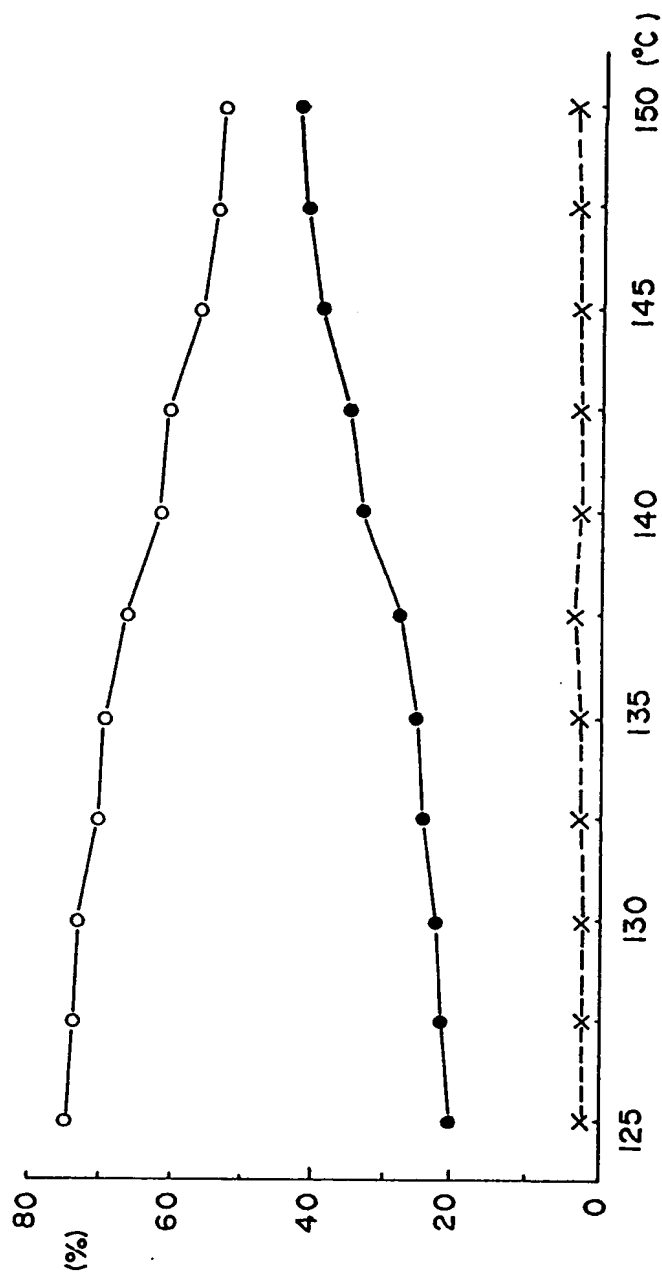
FIG. 5



3818884

53

FIG. 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**